

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-339044

(43)Date of publication of application : 02.12.2004

(51)Int.Cl.

C01B 39/00
B01J 29/04
C01B 39/48
// C07B 61/00
C07D223/10

(21)Application number : 2003-388582

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 18.11.2003

(72)Inventor : IKEDA TAKUSHI
KAWAI AKIKO
MIZUKAMI FUJIO
AKIYAMA YOSHIKATSU
OMI YASUNORI

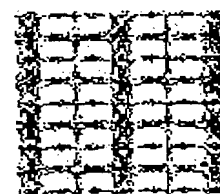
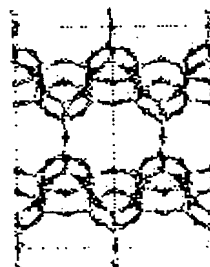
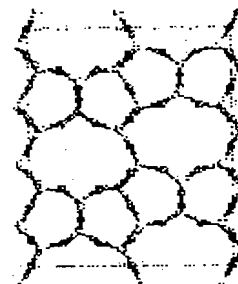
(30)Priority

Priority number : 2003122987 Priority date : 25.04.2003 Priority country : JP

(54) NEW ZEOLITE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide high silica-containing zeolite which has a new crystal structure, and is useful as various structural members.

SOLUTION: The porous zeolite has a chemical composition expressed by $[(\text{Si}_{36-x}\text{O}_{72})\text{-M}_y]$ (wherein, M denotes the alkali metal cation of Na, K, Li or the like; x denotes the range of $0 \leq x \leq 3.0$; and y denotes the range of $0 \leq y \leq 3.0$), and has a geometric crystal structure (atomic arrangement) including silicon 5-membered ring and 8-membered ring, and also has a specified diffraction peak at 2θ in powder X-ray diffraction. The porous zeolite has a new crystal structure including a silicon 5-membered ring and 8-membered ring structure, is high in a silica content, and has fine pores of ≥ 0.31 nm in the structure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-339044

(P2004-339044A)

(43) 公開日 平成16年12月2日 (2004. 12. 2)

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
C O 1 B 39/00	C O 1 B 39/00	4 C O 3 4
B O 1 J 29/04	B O 1 J 29/04	4 G O 6 9
C O 1 B 39/48	C O 1 B 39/48	4 G O 7 3
// C O 7 B 61/00	C O 7 B 61/00	4 H O 3 9
C O 7 D 223/10	C O 7 D 223/10	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 19 頁)		

(21) 出願番号 特願2003-388582 (P2003-388582)
 (22) 出願日 平成15年11月18日 (2003. 11. 18)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-122987 (P2003-122987)
 (32) 優先日 平成15年4月25日 (2003. 4. 25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (74) 代理人 100102004
 弁理士 須藤 政彦
 (72) 発明者 池田 拓史
 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号
 独立行政法人産業技術総合研究所東北セ
 ンター内
 (72) 発明者 川合 章子
 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号
 独立行政法人産業技術総合研究所東北セ
 ンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規ゼオライト

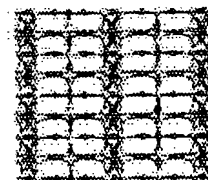
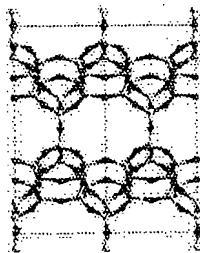
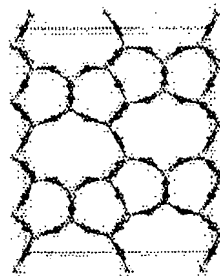
(57) 【要約】

【課題】 新規な結晶構造を有し、各種構造部材として有用な高シリカ含有ゼオライトを提供する。

【解決手段】 化学組成が $[(Si_{3.6-x}O_{7.2}) \cdot M_x]$ (式中、MはNa、K、Li等のアルカリ金属陽イオンを表し、xは $0 \leq x \leq 3.0$ 、yは $0 \leq y \leq 3.0$ の範囲を表す。) で表され、Si原子とO原子との共有結合からなる微細孔を有し、ケイ素5員環及び8員環を含んだ幾何学的な結晶構造 (原子配列) を持ち、かつ粉末X線回折において 2θ に特定の回折ピークを有する多孔質ゼオライト。

【効果】 ケイ素5員環及び8員環構造を持った、新規な結晶構造を有し、シリカ含有量が高く、0.31nm以上の細孔を構造内に有する新規高シリカ型ゼオライトを提供することができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学組成が $[(Si_{36-x} \cdot O_{72}) \cdot M_y]$ (式中、MはNa、K、Li等のアルカリ金属陽イオンを表し、xは $0 \leq x \leq 3.0$ 、yは $0 \leq y \leq 3.0$ の範囲を表す。) で表され、Si原子とO原子との共有結合からなる細孔構造を有し、ケイ素5員環及び8員環を含んだ幾何学的な結晶構造(原子配列)を持つことを特徴とする多孔質ゼオライト。

【請求項2】

原料の結晶性層状ケイ酸塩化合物前駆体を脱水重縮合させることにより、化学組成が $[(Si_{36-x}T_y \cdot O_{72}) \cdot M_z]$ (式中、Mはアルカリ金属陽イオン、Tは骨格置換元素としてAl、Ga、Fe、又はCeを表し、xは $0 \leq x \leq 3.0$ 、yは $0 \leq y \leq 1.0$ 、¹⁰ zは $0 \leq z \leq 3.0$ の範囲を表す。) で表され、Si-Oの4面体配位の繰り返し単位をシリケート基本構造に持ち、ケイ素5員環及び8員環からなる細孔構造を有することを特徴とする多孔質ゼオライト。

【請求項3】

結晶性層状ケイ酸塩化合物が、Si-Oの4面体配位の繰り返し単位をシリケート基本構造に持ち、ケイ素5員環からなる層状骨格を有し、粉末X線回折パターンにおける格子面間隔d (Å) が下記表1に示される結晶構造を有する、請求項2に記載のゼオライト。

表1

d (Å)	相対強度 (ピーク)	
10.46 ± 0.10	100	20
7.34 ± 0.05	3	
7.00 ± 0.05	6	
6.51 ± 0.05	8	
6.45 ± 0.05	13	
5.86 ± 0.05	5	
5.66 ± 0.05	5	
5.23 ± 0.05	1	
5.07 ± 0.05	4	
4.90 ± 0.05	13	
4.75 ± 0.05	5	30
4.40 ± 0.05	5	
4.35 ± 0.05	14	
4.26 ± 0.05	10	
4.19 ± 0.05	33	
4.00 ± 0.05	4	
3.94 ± 0.05	15	
3.85 ± 0.05	12	
3.83 ± 0.05	20	
3.67 ± 0.05	4	
3.62 ± 0.05	13	40
3.55 ± 0.05	6	

【請求項4】

原料の溶液が、Al、Ga、Fe、又はCeを含有する、請求項2に記載のゼオライト。

【請求項5】

脱水重縮合させる条件が、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-8}$ torrの真空下である、請求項2に記載のゼオライト。

【請求項6】

脱水重縮合させるときの加熱温度が、400～800℃である、請求項2に記載のゼオライト。

【請求項7】

結晶の格子定数が $a = 18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.77 \pm 0.03$ 、 $c = 7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型（空間群 $Pnma$ ）、格子定数が $a = 18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.77 \pm 0.03$ 、 $c = 7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型（空間群 $Pnmm$ ）、格子定数が $a = 18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.77 \pm 0.03$ 、 $c = 14.74 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型（空間群 $Pbcm$ ）、及び格子定数が $a = 18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.77 \pm 0.03$ 、 $c = 7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 90 \pm 0.3^\circ$ の範囲にある単斜晶型（ $P2_1/m$ ）であることを特徴とする請求項1又は2に記載のゼオライト。

【請求項8】

粉末X線回折パターンにおける格子面間隔 d （ \AA ）が少なくとも下記表2ないし表3に記載されたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載のゼオライト。

表2

d （ \AA ）	相対強度（ピーク）
9.17 ± 0.05	100
6.86 ± 0.05	35
6.11 ± 0.05	5
5.50 ± 0.05	4
4.84 ± 0.05	1
4.70 ± 0.05	1
4.58 ± 0.05	3
4.44 ± 0.05	7
4.35 ± 0.05	7
4.09 ± 0.05	6
3.88 ± 0.05	8
3.81 ± 0.05	9
3.68 ± 0.05	3
3.43 ± 0.05	16
3.41 ± 0.05	18
3.31 ± 0.05	8
3.24 ± 0.05	9
3.07 ± 0.05	1

表3

d （ \AA ）	相対強度（ピーク）
9.25 ± 0.05	100
8.85 ± 0.05	7
7.67 ± 0.05	4
6.85 ± 0.05	65
6.14 ± 0.05	7
4.74 ± 0.05	6
4.65 ± 0.05	7
4.49 ± 0.05	13
4.40 ± 0.05	5
4.10 ± 0.05	5
3.90 ± 0.05	7
3.84 ± 0.05	8
3.71 ± 0.05	5
3.44 ± 0.05	30
3.34 ± 0.05	14

3. 26 ± 0. 05	9
3. 08 ± 0. 05	4
2. 99 ± 0. 05	3
2. 89 ± 0. 05	2
2. 75 ± 0. 05	1
2. 37 ± 0. 05	2
1. 97 ± 0. 05	2
1. 86 ± 0. 05	2

10

【請求項9】

細孔径が0. 31 nm以上の細孔を有することを特徴とする請求項1に記載のゼオライト。

【請求項10】

骨格構造内におけるSi原子周りのO原子の局所配位が4配位から構成されることを特徴とする請求項1に記載のゼオライト。

【請求項11】

請求項1から10のいずれかに記載のゼオライトを構成要素として含むことを特徴とする部材。

【請求項12】

気相ベックマン転位反応を触媒する作用を有することを特徴とする請求項11に記載の該転位反应用部材。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なゼオライトに関するものであり、更に詳しくは、ケイ素5員環及び8員環を含む新規な結晶構造を持つ高シリカ型ゼオライトに関するものである。

本発明は、次世代の多機能性ゼオライトとしてその実用化が強く期待されている高シリカ組成のゼオライトの技術分野において、従来製品とはその結晶構造が本質的に相違するケイ素5員環及び8員環からなる特定の細孔構造を持ち、しかも優れた耐熱性、耐酸性を有する新規な高シリカ型ゼオライトを提供するものである。

30

本発明は、例えば、触媒、分離・吸着剤、形状選択性固体触媒、イオン交換剤、クロマトグラフィー充填剤、及び化学反応場等に好適に用いることのできる、新規な高シリカ含有ゼオライト及びその製品を提供するものとして有用である。

【背景技術】

【0002】

一般に、ゼオライトは、例えば、分子ふるい、触媒、吸着剤、廃水処理剤、土壌改良剤、紙の充填剤などに用いられている工業的に重要な物質であり、数十種類の天然ゼオライトの他に、これまでも多種の合成ゼオライトが開発されており、約140種類ほどの異なる結晶構造を持ったゼオライトが報告されている。しかしながら、これらのゼオライトの中でも、工業的利用の観点からみて、多種多様な形や大きさを持った分子の生成や反応に使えるものは、機械的強度や熱的安定性、構造安定性の問題から、数が非常に限られているのが実情である。そのために、近年、一層増しつつある、ゼオライトへのきめ細かい工業的ニーズに応えていくためには、まず、新規な結晶構造を持つ新しいゼオライトの開発が必要不可欠となっている。

40

【0003】

ところで、ゼオライトの骨格構造は、分子オーダー（3-10 Å）の細孔を結晶構造として有することを大きな特徴としている。また、ゼオライトは、形状選択的な吸着作用を

50

持つことより、モレキュラーシーブ（分子ふるい）としての機能を有する。また、ゼオライトの骨格中の Si の代わりに、これを部分的に Al や Ge などの元素に置換したものが多く存在している。

【0004】

各ゼオライトは、規則的な細孔構造を持つ結晶構造により区別され、一義的な X 線回折パターンを与える。そして、その結晶構造は、ゼオライトの細孔や空孔の形や大きさを規定する。各モレキュラーシーブの吸着特性や触媒性能は、部分的には、その細孔や空孔の形や大きさで決まる。従って、特定の応用を考えた場合、ある特定のゼオライトの有用性は、少なくとも部分的には、その結晶構造に依存する。

【0005】

高シリカ組成のゼオライトは、耐熱性が高い、及び疎水性が高い、という 2 つの性質を有する意味で、低シリカ組成のゼオライトよりも優れている。これらの性質は、ゼオライトを有機反応の触媒として使用する場合に特に重要である。ゼオライト研究の初期の段階では、シリカ／アルミナ比の低い生成物しか得られていなかったが、その後の研究により、シリカ源からなる出発ゲル中に有機結晶化調整剤を加えることで、ずっとシリカ／アルミナ比の高い組成を持つゼオライトを合成することが実現できるようになった（非特許文献 1 参照）。

【0006】

ゼオライトの触媒性能や吸着特性は、上述のように、細孔や空孔の大きさや形状、すなわち、その結晶構造に依存する。また、既知の構造であっても、例えば、非常に高いシリカ比を持つ MF I 型ゼオライトは、近年、注目されている気相ベックマン転位（特許文献 1～2 参照）などにおける高機能材料として非常に有用であると考えられる。このような実例及び工業的ニーズからも、新規結晶構造を持った、耐熱性の高い、高シリカ含有ゼオライトの開発は必要不可欠である。

【0007】

これらのゼオライトは、一般に、水熱合成法、すなわち、大量の水とシリカ源（及びアルミニウム源）、アルカリ金属及びアミン類などの有機結晶化調整剤（生成するゼオライトの細孔を形成する鑄型剤）を所望の化学組成になるように調合し、オートクレーブ等の圧力容器にそれらを封じ込めて加熱することにより、自己圧下で製造されているが、更に、近年、触媒・材料分野では、細孔径だけでなく、機械的強度や熱的安定性を満足する、新規な結晶構造を持ったゼオライトの合成が強く必要とされている。

【0008】

上述のように、ゼオライトは、数十種類の天然物質の他に、これまでも多種の合成ゼオライトが開発されており、その骨格構造として 140 種類ほどが知られている。しかしながら、工業的に多種多様な形や大きさを持った分子の生成や反応に使えるものは非常に限られている。多くのゼオライトが機械的強度や熱的安定性、構造安定性及び結晶性等の点で問題を抱えており、実用化されているゼオライトは、約 10 種類ほどしかない。そのため、有用なゼオライトの開発は、国際的な研究課題となっており、その中でも、工業的ニーズにきめ細かく応えていくには、まず、従来にはない新規な結晶構造を持つ新しいゼオライトを開発することが必要不可欠の重要課題となっている。

【0009】

【特許文献 1】特開 2000-256308 号公報

【特許文献 2】特開 2000-256309 号公報

【非特許文献 1】R. M. Barrer 1982, Hydrothermal Chemistry of Zeolites, P. 157-170, New York: Academic Press, Inc.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術及びその諸事情に鑑みて、それらの技術的背景と研究の視点を基にそれらの諸問題を抜本的に解決することを目標として鋭

意研究を行った結果、ケイ素5員環を含む結晶構造を持った層状ケイ酸塩から、その幾何学的類似性を活用して、新規な粉末X線回折パターンを示す、図1に示されるようなケイ素5員環及び8員環構造を含んだ結晶構造を有するゼオライトが合成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、新規な結晶構造を有する高シリカ含有ゼオライトを提供することを目的とするものである。なお、本明細書では、この新規なゼオライトをCDS-1ゼオライト(Cylindrical Double Saw-Edgedゼオライト1型)と呼ぶ。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

すなわち、本発明は、(1)化学組成が $[(Si_{36-x} \cdot O_{72}) \cdot M_y]$ (式中、MはNa、K、Li等のアルカリ金属陽イオンを表し、xは $0 \leq x \leq 3.0$ 、yは $0 \leq y \leq 3.0$ の範囲を表す。)で表され、Si原子とO原子との共有結合からなる細孔構造を有し、ケイ素5員環及び8員環を含んだ幾何学的な結晶構造(原子配列)を持つことを特徴とする多孔質ゼオライト、である。

また、本発明は、(2)原料の結晶性層状ケイ酸塩化合物前駆体を脱水重縮合させることにより、化学組成が $[(Si_{36-x}T_y \cdot O_{72}) \cdot M_z]$ (式中、Mはアルカリ金属陽イオン、Tは骨格置換元素としてAl、Ga、Fe、又はCeを表し、xは $0 \leq x \leq 3.0$ 、yは $0 \leq y \leq 1.0$ 、zは $0 \leq z \leq 3.0$ の範囲を表す。)で表され、Si-Oの4面体配位の繰り返し単位をシリケート基本構造に持ち、ケイ素5員環及び8員環からなる細孔構造を有することを特徴とする多孔質ゼオライト、である。

また、本発明は、(3)結晶性層状ケイ酸塩化合物が、Si-Oの4面体配位の繰り返し単位をシリケート基本構造に持ち、ケイ素5員環からなる層状骨格を有し、粉末X線回折パターンにおける格子面間隔d(Å)が下記表1に示される結晶構造を有する、前記(2)に記載のゼオライト、である。

表1

d (Å)	相対強度 (ピーク)
10.46 ± 0.10	100
7.34 ± 0.05	3
7.00 ± 0.05	6
6.51 ± 0.05	8
6.45 ± 0.05	13
5.86 ± 0.05	5
5.66 ± 0.05	5
5.23 ± 0.05	1
5.07 ± 0.05	4
4.90 ± 0.05	13
4.75 ± 0.05	5
4.40 ± 0.05	5
4.35 ± 0.05	14
4.26 ± 0.05	10
4.19 ± 0.05	33
4.00 ± 0.05	4
3.94 ± 0.05	15
3.85 ± 0.05	12
3.83 ± 0.05	20
3.67 ± 0.05	4
3.62 ± 0.05	13
3.55 ± 0.05	6

【0012】

また、本発明は、(4) 原料の溶液が、Al、Ga、Fe、又はCeを含有する、前記(2)に記載のゼオライト、である。

また、本発明は、(5) 脱水重縮合させる条件が、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-8}$ torrの真空下である、前記(2)に記載のゼオライト、である。

また、本発明は、(6) 脱水重縮合させるときの加熱温度が、 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ である、前記(2)に記載のゼオライト、である。

また、本発明は、(7) 結晶の格子定数が $a = 18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.77 \pm 0.03$ 、 $c = 7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pnma)、格子定数が $a = 18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.77 \pm 0.03$ 、 $c = 7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pnnm)、格子定数が $a = 18.35 \pm 0.05$ ¹⁰
 \AA 、 $b = 13.77 \pm 0.03$ 、 $c = 14.74 \pm 0.03 \text{ \AA}$ の範囲にある斜方晶型(空間群Pbcm)、及び格子定数が $a = 18.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.77 \pm 0.03$ 、 $c = 7.37 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 90 \pm 0.3^\circ$ の範囲にある単斜晶型(P21/m)であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のゼオライト、である。

また、本発明は、(8) 粉末X線回折パターンにおける格子面間隔d (Å)が少なくとも下記表2ないし表3に記載されたものであることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のゼオライト、である。

表2

d (Å)	相対強度 (ピーク)
9.17 ± 0.05	100
6.86 ± 0.05	35
6.11 ± 0.05	5
5.50 ± 0.05	4
4.84 ± 0.05	1
4.70 ± 0.05	1
4.58 ± 0.05	3
4.44 ± 0.05	7
4.35 ± 0.05	7
4.09 ± 0.05	6
3.88 ± 0.05	8
3.81 ± 0.05	9
3.68 ± 0.05	3
3.43 ± 0.05	16
3.41 ± 0.05	18
3.31 ± 0.05	8
3.24 ± 0.05	9
3.07 ± 0.05	1

20

30

表3

d (Å)	相対強度 (ピーク)
9.25 ± 0.05	100
8.85 ± 0.05	7
7.67 ± 0.05	4
6.85 ± 0.05	65
6.14 ± 0.05	7
4.74 ± 0.05	6
4.65 ± 0.05	7
4.49 ± 0.05	13
4.40 ± 0.05	5
4.10 ± 0.05	5

40

50

3. 90 ± 0. 05	7
3. 84 ± 0. 05	8
3. 71 ± 0. 05	5
3. 44 ± 0. 05	30
3. 34 ± 0. 05	14
3. 26 ± 0. 05	9
3. 08 ± 0. 05	4
2. 99 ± 0. 05	3
2. 89 ± 0. 05	2
2. 75 ± 0. 05	1
2. 37 ± 0. 05	2
1. 97 ± 0. 05	2
1. 86 ± 0. 05	2

10

【0013】

また、本発明は、(9) 細孔径が0. 31 nm以上の細孔を有することを特徴とする前記(1)に記載のゼオライト、である。

また、本発明は、(10) 骨格構造内におけるSi原子周りのO原子の局所配位が4配位から構成されることを特徴とする前記(1)に記載のゼオライト、である。

また、本発明は、(11) 前記(1)から(11)のいずれかに記載のゼオライトを構成要素として含むことを特徴とする部材、である。 20

更に、本発明は、(12) 気相ベックマン転位反応を触媒する作用を有することを特徴とする前記(11)に記載の該転位反应用部材、である。

【0014】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

以下、本発明の好適な一例を図面を参照して説明する。本発明のCDS-1ゼオライトは、その構造的な特徴を説明すると、Si-Oの4面体配位の繰り返し単位をシリケート基本構造に持ち、ケイ素5員環及び8員環からなる細孔が、図1に示されるような幾何学的配列により全体を構成する結晶構造を持つことを特徴とする高シリカ含有のゼオライトである。なお、本発明に係るゼオライトは、このような構造的な特徴を有するものであれば、いずれの方法で得られたものでも良く、ここで述べる製造方法によって何ら制限されるものではない。 30

【0015】

更に、本発明のCDS-1ゼオライトは、粉末X線回折で下記表4に示す特徴的な回折ピークを示す結晶構造を有する。

【0016】

表4

d (Å)	
9. 17 ± 0. 05	
6. 86 ± 0. 05	
6. 11 ± 0. 05	
5. 50 ± 0. 05	
4. 84 ± 0. 05	
4. 70 ± 0. 05	
4. 58 ± 0. 05	
4. 44 ± 0. 05	
4. 35 ± 0. 05	
4. 09 ± 0. 05	
3. 88 ± 0. 05	
3. 81 ± 0. 05	

40

50

3. 68 ± 0. 05
 3. 43 ± 0. 05
 3. 41 ± 0. 05
 3. 31 ± 0. 05
 3. 24 ± 0. 05
 3. 07 ± 0. 05

【0017】

また、本発明のCDS-1ゼオライトは、図1に示されるような、大きさの異なる円筒型の細孔が交互にシート上に積み重なった構造をしており、その結晶構造は、シート構造の歪を生じやすく、場合によっては、上記の回折パターン以外に、下記表5に示す特徴的な回折ピークを示す結晶構造を有する。

【0018】

表5

d (Å)
 9. 25 ± 0. 05
 8. 85 ± 0. 05
 7. 67 ± 0. 05
 6. 85 ± 0. 05
 6. 14 ± 0. 05
 4. 74 ± 0. 05
 4. 65 ± 0. 05
 4. 49 ± 0. 05
 4. 40 ± 0. 05
 4. 10 ± 0. 05
 3. 90 ± 0. 05
 3. 84 ± 0. 05
 3. 71 ± 0. 05
 3. 44 ± 0. 05
 3. 34 ± 0. 05
 3. 26 ± 0. 05
 3. 08 ± 0. 05

20

30

【0019】

この場合であっても、その細孔構造は、後述の ^{29}Si -MAS NMR及び窒素吸着の測定結果により、表2で示されるCDS-1ゼオライトのものと基本的に同一である。従って、CDS-1ゼオライトは、その平均構造が、斜方晶の結晶構造から若干歪んで低い対称性の結晶構造へ変化することはあるが、その場合でも、骨格の幾何学的配置は、図1を満たしている。

【0020】

本発明では、CDS-1ゼオライトの合成に、前駆体化合物として、例えば、結晶性層状化合物PLS-1（特願2002-331333）と同一のものをを用いることができる。このPLS-1について詳しく説明すると、この結晶性層状化合物は、Si-Oの4面体配位の繰り返し単位をシリケート基本構造に持ち、ケイ素5員環による微細孔がシリケート内に含まれた構造を有している。好適には、例えば、シリカ源、イオン半径1.0オングストローム以上のアルカリ源、直径3.0オングストローム以上のアミン等の有機結晶化調整剤、及び溶媒からなる有機結晶化調整剤含有層状ケイ酸塩を合成する。

【0021】

なお、このPLS-1の製造方法における反応成分とその反応モル比は、一般式が $[(\text{Si}_{1-x}\text{O}_3)_y \cdot \text{M}_z \cdot (\text{TMA})_w \cdot (\text{H}_2\text{O})_v]$ （式中、TMAはテトラアルキルアンモニウム陽イオン、MはNa、K、Li等のアルカリ金属陽イオンを表し、xは $0 \leq x \leq 1.2$ 、yは $0.5 \leq y \leq 1.5$ 、zは $6 \leq z \leq 8$ 、wは $0.02 \leq w \leq 1.5$ の

50

範囲を表す。)で表される、結晶性層状化合物の組成によって適宜定めることができる。

【0022】

得られたPLS-1を、任意の大きさのガラス管に入れ、窒素トラップ及びターボ分子ポンプの付いた汎用真空ラインにガラス管を接続し、真空中で加熱処理することでCDS-1ゼオライトが得られる。このとき、到達真空度は、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-8}$ torrの範囲であり、加熱温度は、好ましくは400～800℃であるが、これらに制限されるものではない。

【0023】

上記加熱処理により得られる化合物は、はじめの重量に対して約20%減少する。最終の生成物は、白色粉末であり、粉末XDRによる分析において、回折ピークは、表1に示されるものと同一であり、CDS-1ゼオライトの特徴的な回折ピークを有している。

【0024】

このゼオライトの窒素ガスの等温吸着性を調べた結果を図2に示す。図2に示されるように、本発明のゼオライトは、気体の吸着性能が高いことがわかる。また、このゼオライトは、窒素ガスの吸脱着に履歴があることから、外表面吸着の特性を有していることがわかる。また、図3に、結晶構造モデルをもとに算出される、Si-O骨格構造に含まれる2種類のケイ素8員環の有効細孔径を示す。ここで、酸素原子の半径は、文献に従って1.35 Åとした(Ch. Baerlocher, W. M. Meier and D. H. Olson 2001, P. 11, ATRAS OF ZEOLITE FRAMEWORK TYPES, Elsevier参照)。図3に示されるように、細孔径は、0.31 nm以上0.47 nm以下であり、既知のゼオライトの細孔径と同レベルの細孔を有している。

【0025】

このようにして合成した化合物が、細孔構造を持ったゼオライトであることの証明は、²⁹Si-MAS NMR、SEM及び粉末XRDの測定と、詳細な結晶構造解析により行なった。なお、以下の解析データは、後述する実施例1の試料で解析し、得たものである。²⁹Si-MAS NMRスペクトルを図4に示す。スペクトル中にはQ4に帰属されるピークのみがみられる。通常、ゼオライトは、結晶外表面を除き、完全に閉じたSi-Oネットワーク構造であるので、Q4のみしか表れない。このことから、局所構造がゼオライトに特有な細孔構造に起因したものであることがわかる。ケイ素5員環及び8員環からなる細孔の存在は、粉末XRDデータによる結晶構造解析から、図1に示される骨格構造に酷似した結晶構造を得たことによって明らかとなった。本発明のCDS-1は、例えば、シクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応によりε-カプロラクタムを生成する反応プロセスの触媒として有用である。例えば、プロトン置換したCDS-1により、360℃で95%の転化率、85%の選択率でε-カプロラクタムが得られることが分かった。

【発明の効果】

【0026】

本発明により、(1)新規な構造を持つ高シリカ型ゼオライト(CDS-1)が得られる、(2)従来のゼオライトとその構造が本質的に相違するケイ素5員環及び8員環からなる細孔構造を有する新規ゼオライトを提供できる、(3)この高シリカ型ゼオライトは、優れた耐熱性、耐酸性を有する、(4)このゼオライトは、例えば、気相ベックマン転位反応によるε-カプロラクタムの製造触媒、金属担持用固体、分離・吸着剤、形状選択性固体触媒、イオン変換剤、クロマトグラフィー充填材料、及び化学反応場などの部材として、多角的に利用することができる、(5)従来製品にない優れた性質を持つ新多機能ゼオライトを提供できる、という格別の効果が奏される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

以下の実施例において、粉末X線回折(XRD)パターンは、マックスサイエンス社M2

1 X及びMXP3TA-HRを使用し、CuK α 線及びCuK α 1線を用いて、0.02°間隔のステップスキャンにより得た。結晶構造解析には、指数付けプログラムTREOR90、リートベルト解析プログラムRIETAN-2000、Cerius2（アクセルリス株式会社）を用いた。また、熱重量分析にはTG-DTA2000（マックサイエンス社）を、 ^{29}Si -MAS NMRにはAMX-500（ブルカーバイオスピン社）を使用した。窒素吸着等温線は、ASAP2010（島津製作所社）及びベルソープ36（日本ベル社）により、77 Kにて測定した。

【実施例1】

【0028】

(1) 結晶性層状化合物

SiO_2 （商品名：Cab-O-Sil M5、CABOT Co. 製）を10.0 g取り、15%濃度のTMAOH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）22.0 g、0.5規定のKOHを5.0 g、 H_2O を25.0 g、1,4-dioxaneを50.0 gに加えて、1時間程良く攪拌し、テフロン（登録商標）内筒を有するSUS316製内容積300 mlのオートクレーブに移し、150℃で10日間加熱処理した。オートクレーブから取り出した後、アセトン及び水で洗浄を行い、70℃の温度下で12時間乾燥させ粉末状の生成物を得た。

【0029】

また、本生成物が層状化合物PLS-1であることを、 ^{29}Si -MAS NMR及び、SEM及びXRD測定により確認した。この生成物の粉末X線回折パターンから、表6に示されるPLS-1に特有の格子面間隔d（Å）が得られた。

表6

d (Å)
10.46 ± 0.1
8.38 ± 0.1
7.34 ± 0.1
7.00 ± 0.1
6.51 ± 0.1
6.45 ± 0.1
5.86 ± 0.05
5.82 ± 0.05
5.66 ± 0.05
5.23 ± 0.05
5.07 ± 0.05
4.90 ± 0.05
4.75 ± 0.05
4.57 ± 0.05
4.40 ± 0.05
4.35 ± 0.05
4.26 ± 0.05
4.19 ± 0.05
4.00 ± 0.05

【0030】

(2) CDS-1ゼオライトの製造

このPLS-1を内径25 mmのガラス管に入れ、真空ラインに接続し、 5×10^{-6} torrの真空下で、室温から500℃まで4時間かけて昇温、4時間保持、及び1時間かけて室温まで冷却、の3行程からなる熱処理を行い、灰色の粉末であるCDS-1ゼオライトを生成物として得た。図5に、CDS-1の走査型電子顕微鏡写真像を示す。これは、1辺1~2 μm 、厚さ0.5 μm の薄い鱗片状の結晶形態であり、層状構造であるPLS-1と幾何学的に相似な構造変化によって、CDS-1ゼオライトが生成されているこ

とがわかる。この生成物は、その粉末XRDパターンから、表8に示される、CDS-1の特徴づけられる回折ピークを有していた。

表8

d (Å)
9.25 ± 0.05
8.85 ± 0.05
7.67 ± 0.05
6.85 ± 0.05
6.14 ± 0.05
4.74 ± 0.05
4.65 ± 0.05
4.49 ± 0.05
4.40 ± 0.05
4.10 ± 0.05
3.90 ± 0.05
3.84 ± 0.05
3.71 ± 0.05
3.44 ± 0.05
3.34 ± 0.05
3.26 ± 0.05
3.08 ± 0.05

10

20

【実施例2】

【0031】

CDS-1ゼオライトの製造

実施例1において、CDS-1を合成するのに、設定温度を575℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本実施例においても、CDS-1が生成物として得られた。

【実施例3】

【0032】

CDS-1ゼオライトの製造

実施例1において、CDS-1を合成するのに、設定温度を650℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本実施例においても、CDS-1が生成物として得られた。

30

【実施例4】

【0033】

CDS-1ゼオライトの製造

実施例1において、CDS-1を合成するのに、設定温度を725℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本実施例においても、CDS-1が生成物として得られた。

【実施例5】

【0034】

CDS-1ゼオライトの製造

実施例1において、CDS-1を合成するのに、設定温度を800℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本実施例においても、CDS-1が生成物として得られた。

40

【実施例6】

【0035】

CDS-1ゼオライトの製造

実施例1において、CDS-1を合成するのに、設定温度を425℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本実施例においては、粉末XRDパターンにおいてC

50

DS-1と特徴づけられるピークが観測されたが、図6に示されるように、それ以外の回折ピークも若干観測され、生成物は、構造変化における中間体であると考えられる。

【実施例7】

【0036】

CDS-1ゼオライトの製造

実施例1において、熱処理設定温度を200℃、300℃、及び350℃として加熱処理した以外は同一条件で合成を行った。本実施例では、元の層状化合物PLS-1に特徴づけられる粉末XRDパターンが観察され、CDS-1が合成されなかった。これらのことから、図6で示されるように、熱処理温度が約400℃を境界にPLS-1からCDS-1へ構造変化していることがわかる。

10

【実施例8】

【0037】

(1) 酢酸処理

CDS-1 (PLS-1 625-5 : 500℃焼成) を1g採り、酢酸 (ナカライテスク製、試薬特級98%) 100mLを加えて、室温にて7日間保持した。保持後、濾過し、粉末を十分水洗した後、100℃で24時間乾燥した。

(2) 塩酸処理

CDS-1 (PLS-1 625-5 : 500℃焼成) を1g採り、塩酸 (和光純薬製、試薬特級35-37%) 100mLを加えて、室温にて7日間保持した。保持後、濾過し、粉末を十分水洗した後、100℃で24時間乾燥した。

20

図7に、CDS-1粉末、及びそれを上記(1)と(2)の処理を行った粉末のX線回折図を示す。上記(1)と(2)の処理を行った試料は、いずれも無処理のCDS-1粉末とほぼ同一のパターンを示したことから、CDS-1はこれらの酢酸及び塩酸への耐薬品性は非常に強いことが分かった。

【0038】

参考例1

CDS-1 (H交換型) の0.5gを触媒として、反応温度355℃、原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液を0.025ml/minで供給し、スリープガスガスとして、窒素を10ml/min流し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は75%であり、ε-カプロラクタムの選択率は75%強であった。

30

【0039】

参考例2

CDS-1 (陽イオン型) 粉末0.5gを触媒として、反応温度355℃、原料5%濃度シクロヘキサノンオキシムメタノール溶液を0.025ml/minで供給し、スリープガスガスとして、窒素を10ml/min流し、反応を行った。この場合、シクロヘキサノンオキシムの転化率は40%であり、ε-カプロラクタムの選択率は80%強であった。

【産業上の利用可能性】

【0040】

以上詳述したように、本発明は、新規な結晶構造を有するゼオライトに係るものであり、本発明により、(1) 新規な結晶構造を持つ高シリカ型ゼオライト (CDS-1ゼオライト) が得られる、(2) ケイ素5員環及び8員環構造を持った、新規な結晶構造を有し、シリカ含有量が高く、0.31nm以上の細孔を構造内に有する新規ゼオライトを提供することができる、(3) 本発明の高シリカ組成のゼオライトは、優れた耐熱性、及び耐酸性を有する、(4) 本発明のゼオライトは、例えば、金属担持用固体、分離・吸着剤、形状選択性固体触媒、イオン交換剤、クロマトグラフィー充填剤材料及び化学反応場などの部材として広範な用途に好適に利用することが可能である、という効果が奏される。

40

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】 図1は、本発明の一般式で表されるCDS-1ゼオライトの骨格構造を任意の3

50

方位から示す。白色の球が、S i 原子を表し灰色の球がO 原子を表す。

【図2】図2は、実施例で得られたC D S - 1ゼオライトの窒素脱・吸着等温線を示す。

【図3】図3は、実施例で得られたC D S - 1ゼオライトの骨格構造から計算される細孔径を示す。

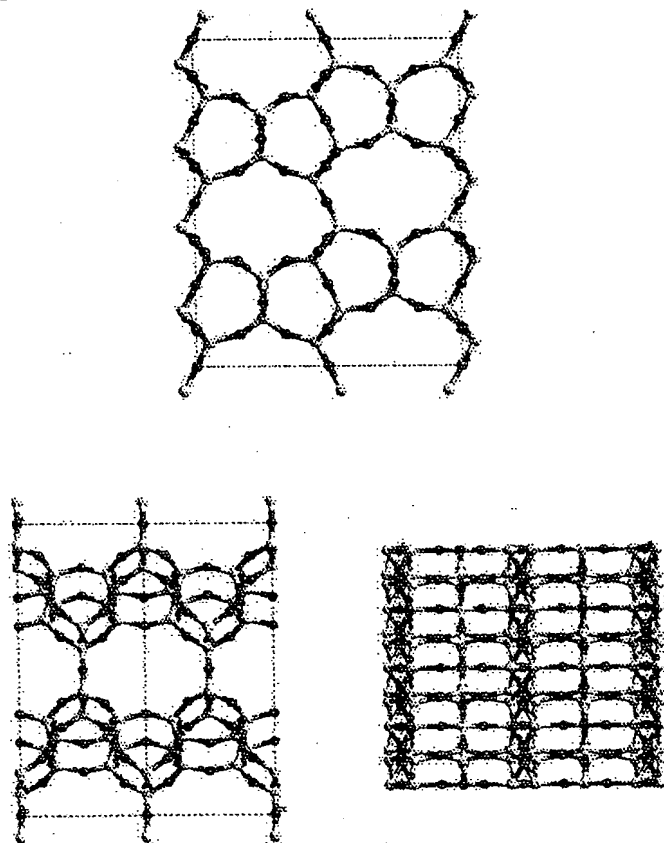
【図4】図4は、実施例で得られたC D S - 1ゼオライトの ^{29}Si -MAS NMR結果を示すスペクトル図である。

【図5】図5は、実施例で得られたC D S - 1ゼオライトの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

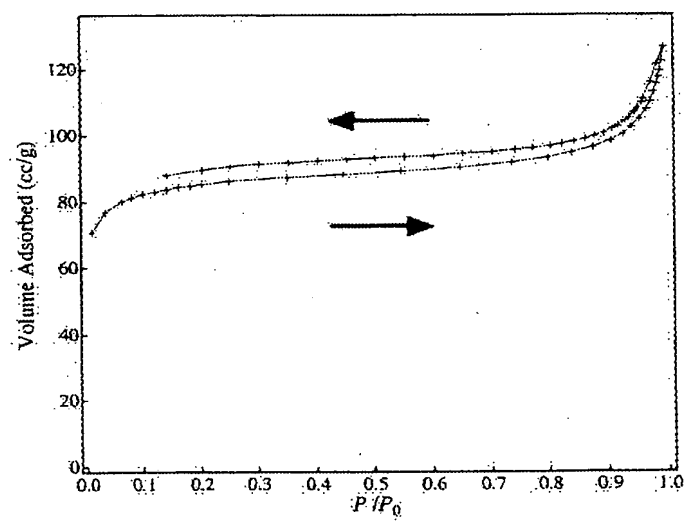
【図6】図6は、真空加熱処理における設定温度ごとの粉末XRDパターンを示す。

【図7】図7は、C D S - 1ゼオライト、及びそれを酢酸処理又は塩酸処理した粉末のX線回折図を示す。

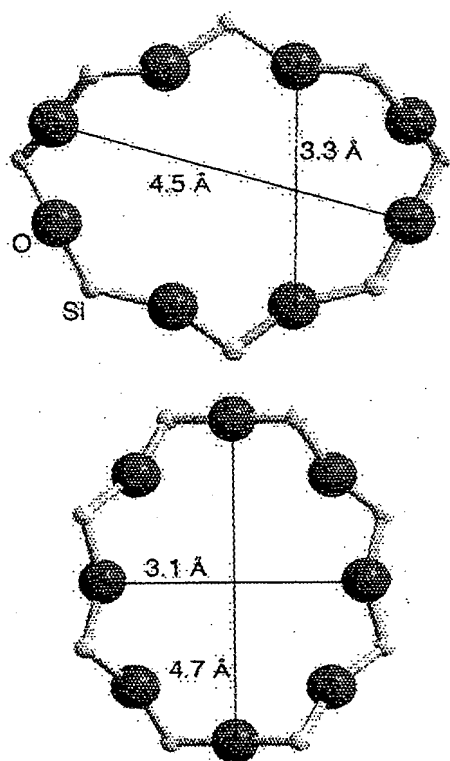
【図 1】



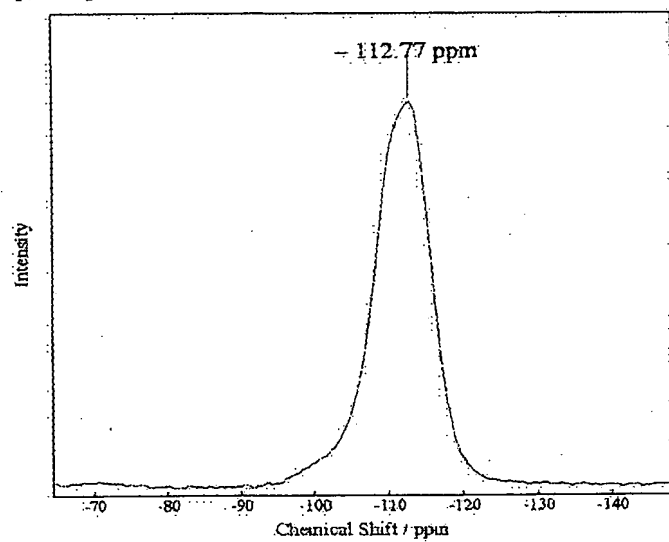
【図 2】



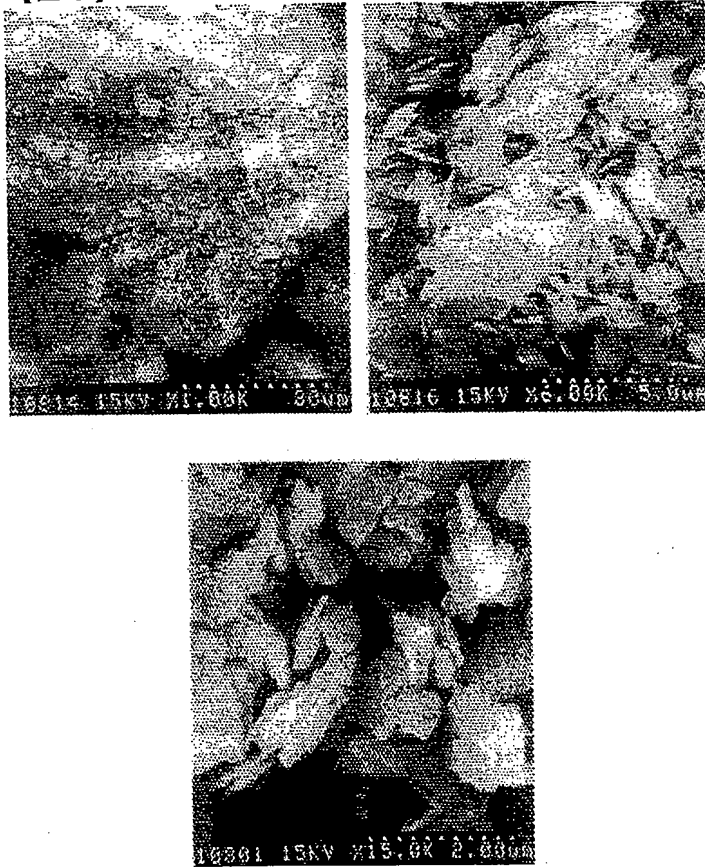
【図 3】



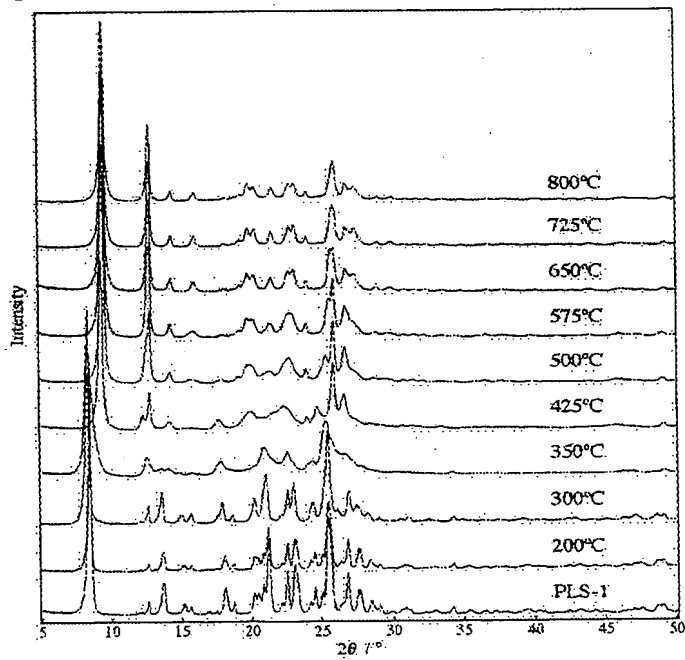
【図 4】



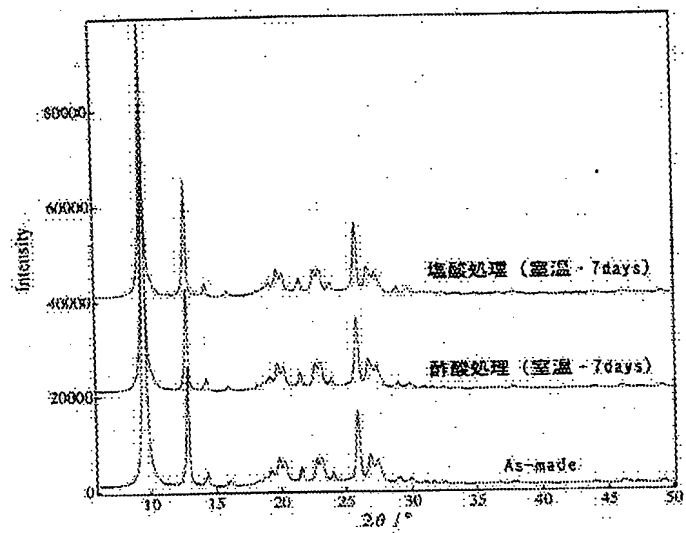
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 水上 富士夫

宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内

(72)発明者 秋山 義勝

東京都江戸川区平井6-37-6 メゾン平井804

(72)発明者 近江 靖則

石川県能美郡辰口町旭台1-1 北陸先端科学技術大学院大学内

Fターム(参考) 4C034 DE03

4G069 AA02 AA08 BA07A BA07B BC01A BC03B BC17A BC43A BC66A CB59

EC10X ZA37A ZA37B ZA38A ZA43A ZB08 ZB09 ZC02 ZC04

4G073 BA01 BA05 BA17 BA36 BA57 BA58 BA63 CZ50 CZ51 CZ55

CZ56 FB11 FB36 FC03 FC17 FC25 FC26 GA03 GA13 UA01

4H039 CA42 CA71 CH90